AU MEILLEUR DES PÈRES

ET A LA MEILLEURE DES MÈRES.

Ma Reconnaissance n'égalera jamais leur Bonté.

A LA MEMOIRE DE MON ONCLE ET DE MA TANTE.

A MES BONS AMIS

C. FAVROT ET I. DELENTE.

E. LEFORTIER.

ESSAI

SUR LES MODIFICATIONS

qu'éprouvent

LES OXYDES ET LES SELS DE CUIVRE

INTRODUITS DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ECOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 30 mai 1840,

PAR ÉDOUARD LEFORTIER,

DE TRUN, DÉPARTEMENT DE L'ORNE,

ÉLÈVE DE L'ÉCOLE PRATIQUE.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

1840.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. ORFILA.
RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur.
PELLETIER, Directeur adjoint.
BUSSY, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM.	BUSSY.	Chimie.
	GAULTIER DE CLAUBRY.	
	LECANU.	Pharmacie.
	CHEVALLIER.	
	GUIBOURT.	Histoire Naturelle.
	GUILBERT.	
	GUYART.	Botanique.
	CLARION.	
	CAVENTOU.	Toxicologie.
	SOUBEIRAN	Physique.

NOTA. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

ESSAI

SUR LES MODIFICATIONS

qu'éprouvent

LES OXYDES ET LES SELS DE CUIVRE

INTRODUITS DANS L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Un grand nombre de chimistes et de médecins se sont occupés de l'action des composés cuivreux sur l'économie animale : les premiers ont examiné quels sont les moyens à l'aide desquels on peut parvenir à reconnaître les empoisonnements par les sels de cuivre, soit avant, soit après la mort ; les seconds quelles sont les lésions produites par ces mêmes agents sur les organes de la digestion ; mais jusqu'ici personne n'avait cherché à reconnaître d'une manière précise les modifications que ces composés pouvaient éprouver dans les voies digestives. C'est cette lacune que j'ai voulu combler, et si je n'ai pu y arriver complétement, j'espère du moins par les nombreuses expériences que j'ai faites et par les résultats que j'ai obtenus contribuer à jeter quelque jour sur un sujet aussi intéressant, et qui n'avait pas été étudié d'une manière spéciale.

Voici quelles sont les questions que je me suis proposé de résoudre :

1° *Les composés de cuivre insolubles deviennent-ils solubles quand ils sont introduits dans l'économie animale ?*

2° *Les composés de cuivre solubles deviennent-ils insolubles quand ils se trouvent placés dans des circonstances analogues ?*

En général les toxicologistes n'ont examiné que les sels de cuivre les plus répandus dans le commerce ; ils ne se sont point occupés

d'une manière spéciale des oxydes de ce métal, qui présentent cependant un grand intérêt. J'ai cru devoir pour rendre ce travail aussi complet que possible étudier successivement la plupart des composés de cuivre : je commencerai par le cuivre métallique.

Cuivre métallique.

Le cuivre est un métal solide, brillant, malléable, ductile, d'une odeur et d'une saveur sensibles et désagréables, rouge quand il est pur, jaune quand il est allié au zinc, et constituant alors le laiton; il est susceptible de s'oxyder au contact de l'air humide, dont l'acide carbonique ne tarde pas à le transformer en carbonate toujours mêlé d'une certaine quantité d'hydrate, et qui porte vulgairement le nom de vert-de-gris.

Soumis à l'action de l'eau distillée parfaitement privée d'air, le cuivre n'éprouve aucune altération, même par un contact ou une ébullition prolongés; mais il n'en est plus de même lorsque l'eau est aérée, le cuivre alors s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air en dissolution dans l'eau; il devient également soluble lorsque l'eau contient des substances salines et particulièrement du sel marin; mais on a observé que la présence des matières animales neutralisait l'action du chlorure de sodium, et qu'alors le cuivre n'était pas altéré.

Certains liquides tels que le vin, la bière, le cidre attaquent le cuivre et le dissolvent même en assez forte proportion. Dans cette circonstance les acides libres qu'ils renferment contribuent à rendre plus rapide l'action oxydante de l'air.

Les fluides animaux tels que le lait, le sang ont aussi une action assez énergique sur le cuivre métallique. Les matières alimentaires et particulièrement les corps gras dissolvent aussi très bien ce métal, mais toujours sous l'influence de l'air. Il en est encore ainsi des acides, même quand ils sont très faibles.

Le cuivre quand il est pur, c'est à dire bien privé d'oxyde, n'a aucune action sur l'économie animale, quelle que soit la forme sous laquelle il est administré. Hévin, Thomas Bartholin, Amatus Lusita-

nus, Lamotte, Drouard, rapportent plusieurs exemples d'individus qui avaient avalé des pièces de cuivre, et qui les rendirent au bout d'un temps plus ou moins long, sans avoir éprouvé d'autres accidents que ceux qui pouvaient résulter du passage d'un corps étranger dans les voies digestives.

Moi-même j'ai fait à ce sujet quelques expériences que je vais rapporter ici.

Ayant administré à un chien un disque de cuivre parfaitement décapé, l'animal ne parut nullement en souffrir; ses excréments ne changèrent pas de couleur, l'incinération et les traitements subséquents ne purent y faire découvrir la plus petite trace de cuivre. Le disque fut retrouvé avec son brillant métallique dans les intestins de l'animal, tué au bout de quelques jours.

La même expérience répétée avec le cuivre en limaille, porté successivement de la dose de 6 décigrammes (12 grains) à celle de 8 grammes (2 gros), a donné les mêmes résultats. Les excréments contenant de la limaille de cuivre furent soumis à l'ébullition avec de l'eau distillée, le liquide filtré fut évaporé à siccité, puis le produit de l'évaporation traité par l'eau aiguisée d'acide azotique pour détruire la matière animale, évaporé de nouveau, redissous, et soumis à l'action des réactifs il ne put démontrer la plus petite trace de cuivre en dissolution.

Désirant m'assurer si le cuivre dans un plus grand état de division ne pourrait pas être attaqué par les sucs gastriques, j'ai fait une troisième expérience avec du cuivre provenant du bi-oxyde de cuivre réduit avec beaucoup de soin par le gaz hydrogène. Les résultats ont été absolument les mêmes.

Tout le monde sait avec quelle facilité le cuivre est attaqué par les corps gras au contact de l'air; il n'en est pas de même lorsque ces substances se trouvent en présence dans les organes digestifs. M. Drouard a vu qu'alors le cuivre n'était pas altéré; il a prouvé aussi par ses expériences que l'acide acétique lui-même était incapable de réagir sur le cuivre dans l'estomac des animaux.

Ces faits démontrent d'une manière évidente que le cuivre quand

il est pur ne peut exercer aucune action délétère sur les organes de la digestion.

Cependant on a vu quelquefois des pièces de monnaie de cuivre avalées occasionner des accidents ; mais alors ces accidents étaient dus à la dissolution par les sucs gastriques de l'oxyde qui recouvrait ces pièces. M. Drouard a encore observé que les pièces ainsi avalées s'avivaient d'abord et reprenaient leur brillant métallique pour le perdre bientôt après : il attribue ce phénomène à l'action sur ces pièces de l'acide sulfhydrique.

Le cuivre en se combinant avec l'oxygène forme trois oxydes, mais deux seulement sont salifiables. Parmi les sels qu'ils forment les uns sont solubles, les autres sont insolubles.

Les sels insolubles connus sont le carbonate, le phosphate, etc., etc. Parmi les sels solubles les principaux sont le sulfate, l'azotate, l'acétate, etc..... On les reconnaît en dissolution à l'aide des réactifs suivants :

La potasse y détermine un précipité de couleur verdâtre d'hydrate de bi-oxyde de cuivre si elle est en quantité insuffisante, un précipité bleu si elle est en excès;

L'ammoniaque un précipité blanc bleuâtre, soluble dans un excès de réactif et donnant alors une dissolution d'un beau bleu dit bleu céleste. Lorsqu'une dissolution de cuivre est assez étendue pour paraître incolore il suffit quelquefois d'ajouter un peu d'ammoniaque pour donner naissance à une coloration en bleu.

Versé dans un sel de cuivre un carbonate y produit un précipité bleuâtre de carbonate de cuivre, un bi-carbonate un précipité de couleur verdâtre. Le carbonate d'ammoniaque agit à peu près comme l'ammoniaque.

Si on fait bouillir tous ces précipités en les étendant d'eau, la couleur bleue disparaît, et on n'a plus que du bi-oxyde de cuivre noir.

Le phosphate de soude donne avec un sel soluble de cuivre un

précipité blanc verdâtre de phosphate de cuivre complétement soluble dans un excès d'ammoniaque.

L'acide oxalique un précipité blanc verdâtre d'oxalate de cuivre.

L'iodure de potassium également un précipité blanc verdâtre d'iodure de cuivre; mais cette couleur est altérée par une petite quantité d'iode mis à nu. En jetant sur un filtre, lavant avec de l'alcool pour enlever l'iode, le précipité devient blanc.

Le chromate de potasse y détermine un précipité rouge, qui se dissout dans l'ammoniaque et colore la liqueur en vert. Ce précipité se dissout également dans l'acide nitrique étendu.

Le cyanure jaune de potassium et de fer un précipité brun marron de cyanure double de fer et de cuivre, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque un précipité noir de sulfure de cuivre, insoluble dans un excès de réactif. L'acide sulfhydrique également un précipité noir, que la dissolution cuivreuse soit neutre ou acide.

Une lame de fer bien décapée placée dans la dissolution d'un sel de cuivre se recouvre au bout de quelques instants d'une couche de ce métal.

Une baguette de zinc précipite aussi le cuivre sous forme d'enduit noir.

Enfin un bâton de phosphore se couvre de cuivre métallique, en passant lui-même à l'état d'acide phosphorique ou hypophosphorique ; le cuivre recouvre la portion du phosphore qui n'a pas agi sur la liqueur.

OXYDES DE CUIVRE.

Avant d'examiner quelle influence pouvaient exercer les liquides contenus dans l'estomac sur les sels de cuivre solubles et insolubles, il était nécessaire de constater leur action sur les différents degrés d'oxydation de ce métal. Divers auteurs ont bien dit que les oxydes de cuivr pouvaient agir comme poison ; mais je n'ai vu nulle part que l'on eût fait des expériences sur ce sujet.

Protoxyde de Cuivre.

Le protoxyde de cuivre est solide, rouge, pulvérulent, tout à fait insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, et donnant alors une dissolution incolore qui devient bleue par son exposition à l'air. Chauffé au contact de l'air, il se transforme en bi-oxyde. De tous les acides, l'acide chlorhydrique seul le dissout sans le faire passer à un degré plus élevé d'oxydation.

Introduit dans l'économie animale, il ne conserve pas son insolubilité ; c'est ce que vont prouver les expériences suivantes :

J'ai pris du protoxyde de cuivre du commerce et je l'ai fait bouillir avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les réactifs ne m'aient plus indiqué de cuivre en dissolution.

Ainsi purifié je l'ai fait sécher, et j'en ai fait avaler o gram, 6 à un chien de petite taille. Au bout d'une demi-heure l'animal a éprouvé des vomissements. Les matières rendues ont été recueillies, étendues d'une certaine quantité d'eau distillée et jetées sur un filtre.

Le liquide essayé par les réactifs a donné avec la potasse et l'ammoniaque une coloration légèrement violette, avec précipitation d'une certaine quantité de matière animale sous forme de flocons ; avec le sulfhydrate d'ammoniaque une légère coloration brune ; avec le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur rougeâtre assez intense ; enfin une lame de fer plongée dans ce liquide acidulé s'est recouverte en quelques instants d'une couche de cuivre bien visible.

Ayant essayé le liquide, qui filtrait à divers intervalles, j'ai observé que la coloration produite par le cyanure jaune de potassium et de fer devenait de plus en plus intense, et quand il a été passé presque en totalité, il a présenté une couleur verte assez prononcée, à peu près celle du bi-chlorure de cuivre en dissolution étendue.

D'après ces observations il semblait évident qu'une partie du protoxyde était passée à l'état soluble, mais il était nécessaire de faire une expérience comparative, afin de voir si la matière alimentaire

seule n'était pas capable de réagir sur le protoxyde et d'en dissoudre une petite quantité.

A cet effet j'ai mêlé ensemble 0 ^{gram}, 6 de protoxyde de cuivre, du bœuf coupé par petits morceaux et de l'eau distillée. Après un assez long contact à froid, ayant soin d'agiter de temps en temps j'ai filtré une partie de ce mélange, et j'ai essayé le liquide par les réactifs; ce n'est qu'au bout de quelques heures que le cyanure jaune de potassium et de fer a déterminé une coloration, mais une coloration excessivement faible, au point que pour bien la saisir il a fallu lui comparer celle du réactif lui-même.

L'autre partie du mélange a été mise à bouillir pendant dix minutes, puis également filtrée. La liqueur traitée par les réactifs a donné avec le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur plus foncée que celle de la précédente, mais beaucoup plus faible que celle fournie par le liquide des matières de vomissement placé dans les mêmes conditions. D'un autre côté, essayé à divers intervalles, ce liquide n'a point pris comme celui de ma première expérience une coloration plus intense.

Enfin quoique le mélange eût été soumis à l'ébullition, il n'a point présenté la teinte verte du liquide provenant des matières de vomissement. Il était un peu plus louche sans doute à cause d'un peu de matière animale dissoute par l'action de la chaleur.

Disons enfin que les matières de vomissement qui étaient restées sur le filtre ont présenté au bout de six à sept heures de place en place des taches verdâtres que l'on ne pouvait attribuer qu'à la dissolution du protoxyde, tandis qu'au bout du même temps les matières solides provenant du simple mélange n'ont offert rien de semblable. Abandonnées pendant vingt-quatre heures, les premières ont pris une teinte vert bleuâtre très prononcée; on n'y distinguait presque plus de protoxyde : dans les secondes, au contraire, le protoxyde semblait être resté non altéré, on n'y remarquait point de taches vertes. Nous devons donc conclure de ces expériences que les liquides contenus dans l'estomac sont susceptibles de dissoudre et de dis-

soudre même promptement le protoxyde de cuivre. D'abord les vomissements éprouvés par le chien sur lequel j'ai expérimenté en étaient la preuve, et les essais faits à l'aide des reactifs sont venus la confirmer.

Mais on pourrait objecter que la matière alimentaire exerce de l'influence sur cette solubilité, sans doute, mais les résultats dans les deux expériences ont été bien différents. Nous avons vu en effet que le mélange du protoxyde et de la matière alimentaire n'a donné avec les réactifs, même après un très long contact, que des phénomènes fort peu sensibles, nuls pour ainsi dire, et qu'il a fallu pour obtenir un résultat plus certain avoir recours à l'ébullition. Au contraire les matières de vomissement simplement étendues d'eau froide ont donné de suite des réactions décisives. Enfin la teinte verte que présentait la partie liquide de ces mêmes matières de vomissement devait-elle être considérée comme la couleur naturelle des liquides de l'estomac ? Non évidemment, puisque le cyanure jaune de potassium et de fer y produisait une coloration très intense et au bout de peu de temps un précipité.

Bi-oxyde de Cuivre.

Le bi-oxyde de cuivre existe sous deux états. Anhydre il est noir, pulvérulent, fusible à une haute température sans décomposition. Le charbon le réduit et le fait passer soit à l'état métallique soit à l'état de protoxyde, suivant la proportion que l'on en met. Il est insoluble dans l'eau, mais très soluble dans les acides. Il se dissout dans l'ammoniaque qu'il colore en bleu céleste.

L'hydrate de bi-oxyde est bleu ; mais une température élevée le décompose et le transforme en bi-oxyde anhydre et de couleur noire. Au contact de l'air humide il passe à l'état de carbonate.

La dissolution du protoxyde de cuivre par les sucs gastriques constatée, il était facile de prévoir qu'il devait en être de même pour le

bi-oxyde. Voulant du reste m'en assurer, j'ai expérimenté de la manière suivante :

J'ai fait avaler à un chien dans un morceau de bœuf o ^{gram}, 7 (14 grains) de bi-oxyde de cuivre obtenu du nitrate bien calciné, et lavé avec soin jusqu'à ce que les réactifs m'aient indiqué sa pureté. Au bout d'une demi-heure les vomissements étaient survenus; jusqu'à ce moment l'animal avait paru éprouver quelques douleurs.

Les matières de vomissement recueillies ont été partagées en deux parties : l'une, étendue d'eau distillée froide et filtrée, a donné un liquide très légèrement coloré en jaune verdâtre, dans lequel le cyanure jaune de potassium et de fer a déterminé de suite une coloration assez prononcée en même temps qu'un léger trouble ; par le repos se sont déposés de légers flocons ressemblant tout à fait à ceux de cyanure de fer et de cuivre.

La potasse et l'ammoniaque ont donné une coloration violette; une lame de fer décapé, plongée dans le liquide acidulé, s'est recouverte en peu d'instants d'une légère couche de cuivre.

L'autre partie des matières de vomissement, également étendue d'eau distillée froide, a été mise à bouillir pendant quelques minutes, puis filtrée. Le liquide qui a passé avait encore une couleur jaune verdâtre. Le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque et la lame de fer ont donné avec lui les mêmes résultats qu'avec le liquide précédent et au même degré d'intensité.

Disons enfin qu'ayant placé deux papiers de tournesol bleu dans la liqueur provenant du traitement à froid et dans celle provenant du traitement à chaud des matières de vomissement, l'un et l'autre ont été rougis, mais plus promptement et plus fortement celui placé dans la première. Comment expliquer cette différence ? L'oxyde de cuivre avait sans doute sous l'influence de la chaleur et de l'ébullition saturé une plus grande quantité d'acide.

Maintenant le bi-oxyde de cuivre avait-il été dissous par les sucs gastriques, ou bien par un acide préexistant dans les aliments auxquels il avait été associé, ou formé à leurs dépens sous l'influence de

la chaleur? Ce fait devait être établi par une expérience comparative.

J'ai donc fait un mélange de protoxyde, d'eau et de bœuf coupé par petits morceaux ; j'ai laissé quelque temps en contact, puis j'ai partagé en deux parties : la première, filtrée à froid, a donné un liquide dans lequel les réactifs n'ont pu déceler la plus petite trace de cuivre en dissolution.

La seconde a été soumise à l'ébullition pendant une demi-heure, puis filtrée; le liquide tout à fait incolore n'a rougi que très faiblement le papier du tournesol.

Le cyanure jaune de potassium et de fer n'y a pas produit de trouble, mais seulement une légère coloration beaucoup plus faible que celle produite dans la liqueur provenant du traitement à froid des matières de vomissement.

L'ammoniaque ne m'a point donné de caractère bien certain; la potasse une coloration violette, mais excessivement faible; cependant il y avait eu un peu de protoxyde dissous, car la lame de fer a présenté une légère couche cuivreuse.

Donc aussi le bi-oxyde de cuivre peut être dissous par les acides qui font partie des sucs gastriques. Si, dans l'expérience comparative, les réactifs m'ont indiqué la présence d'un peu de cuivre en dissolution, c'est qu'évidemment une petite quantité de bi-oxyde avait été dissoute par l'acide acétique qui, on le sait, se produit lorsqu'on soumet des matières alimentaires à l'action de la chaleur.

Cette expérience avec le bi-oxyde a été répétée sur plusieurs chiens, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

SELS DE CUIVRE INSOLUBLES.

Les composés de cuivre insolubles deviennent-ils solubles quand ils sont introduits dans l'économie animale?

Carbonate de Cuivre.

Le carbonate de cuivre est solide, vert pomme, insipide et insoluble

dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque; les acides le dissolvent avec effervescence; le charbon le décompose comme les oxydes de cuivre.

Parmi les sels insolubles de cuivre celui-là devait d'abord fixer notre attention; c'est ce sel en effet qui se forme sur les statues de bronze exposées au contact de l'air, c'est lui encore qui se produit sur les vases de cuivre dans lesquels on abandonne des matières alimentaires, et qui alors porte vulgairement le nom de vert-de-gris; enfin on le prépare pour les besoins des arts en décomposant un sel soluble de cuivre par un carbonate alcalin.

Comme souvent lorsqu'on laisse séjourner des aliments dans des vases de cuivre ou des vases mal étamés il se forme de l'acétate en même temps que du carbonate, et que si de l'ingestion dans l'estomac de ces aliments il résultait des accidents, il serait plus naturel, à défaut d'expériences à ce sujet, de les attribuer au premier qu'au second, il était donc important de constater si le carbonate de cuivre ne pouvait pas y contribuer aussi en passant à l'état soluble ou même seul les occasionner; c'est pourquoi je l'ai soumis aux expériences suivantes :

Après l'avoir préparé, comme je l'ai dit plus haut, par double décomposition, je l'ai mis bouillir pour le purifier avec de l'eau distillée, puis j'en ai fait avaler o gram., 7 (14 grains) dans un potage à un chien d'assez forte taille. Vingt minutes après l'animal éprouvait des vomissements.

Procédant toujours de la même manière, j'ai étendu d'une certaine quantité d'eau distillée les matières vomies, puis le liquide filtré a été essayé par les réactifs. La potasse et l'ammoniaque y ont produit une légère coloration bleue; le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur rougeâtre assez intense, le sulfhydrate d'ammoniaque une coloration brune également intense; enfin avec une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée j'ai obtenu une légère couche de cuivre métallique.

Expérience comparative. — Les mêmes quantités de carbonate et de matière alimentaire ont été mélangées, délayées dans de l'eau distil-

lée froide, puis filtrées après quelque temps de contact. Dans le liquide traité par les réactifs je n'ai pu constater la plus petite trace de cuivre en dissolution. Le même mélange soumis à l'ébullition et essayé ensuite par les réactifs a donné le même résultat.

De ces expériences, plusieurs fois répétées, nous conclurons donc que le carbonate de cuivre est susceptible de se dissoudre sous l'influence des liquides qui se trouvent dans l'estomac.

Phosphate de Cuivre.

Le phosphate de cuivre se présente ordinairement sous forme d'une poudre bleue, qui conserve sa couleur même par la dessiccation et la calcination ; il est soluble dans les acides forts.

Bien que ce sel par sa nature et ses usages me semblât devoir être exclu de la classe des poisons fournis par les sels cuivreux, puisque nulle part on ne rapporte d'accidents causés par ce sel, et que d'un autre côté il est rangé parmi les sels insolubles, j'ai voulu constater si les liquides contenus dans l'économie animale pouvaient exercer sur lui quelque influence.

A cet effet j'ai pris du phosphate de cuivre du commerce en trochisques et d'une belle couleur bleue. Après l'avoir porphyrisé, je l'ai lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les réactifs aient cessé d'indiquer du cuivre dans la liqueur de lavage; croyant alors avoir un sel parfaitement pur, j'en ai administré 0 gram., 7 (14 grains) dans un morceau de bœuf à un chien de bonne taille. Au bout d'un quart d'heure l'animal a été pris de vomissements assez violents.

Les matières de vomissement recueillies ont été soumises à l'ébullition pendant un quart d'heure, et le liquide filtré, essayé par le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque et la lame de fer a démontré que le phosphate de cuivre avait subi de l'altération, qu'une partie était passée à l'état soluble.

Voulant faire comme dans le cas précédent l'expérience compara-

tive, afin de voir si la matière alimentaire seule n'était pas capable de réagir sur le sel que j'expérimentais, je l'ai fait bouillir avec ce sel ; le liquide filtré donna avec les réactifs des colorations aussi intenses que le liquide des matières de vomissement.

D'où cela pouvait-il provenir ? le phosphate de cuivre avait-il subi de l'altération par l'action de l'ébullition, ou la matière alimentaire seule pouvait-elle avoir exercé assez d'influence pour le dissoudre? Fort de mes résultats précédents, je me suis arrêté à la première idée. J'ai donc fait bouillir du phosphate de cuivre avec de l'eau distillée, au bout d'un quart d'heure j'ai laissé reposer, et dans une petite quantité du liquide filtré j'ai versé du cyanure jaune de potassium et de fer; j'ai obtenu de suite une coloration aussi intense qu'avec un sel soluble de cuivre. Ce même liquide essayé par le papier de tournesol l'a rougi promptement ; j'ai fait bouillir de nouveau mon sel après avoir décanté tout le liquide et l'avoir remplacé par de nouvelle eau distillée. A diverses reprises j'ai essayé par le cyanure jaune de potassium et de fer, toujours j'ai obtenu des colorations très intenses. J'observerai que j'ai eu soin à chaque fois de décanter tout mon liquide après avoir laissé reposer et de le remplacer par de nouvelle eau distillée.

Au bout d'un certain temps j'ai pu remarquer qu'une partie du phosphate avait changé de couleur, était passée du bleu au vert. En continuant l'opération j'ai fini par obtenir une poudre cristalline entièrement verte et un liquide qui ne donnait plus aucune coloration par les réactifs des sels de cuivre. Examinée au microscope, cette poudre cristalline présentait des prismes droits à base carrée ; mais quelle était la nature de cette poudre? Il paraît évident que par suite de l'ébullition prolongée le phosphate de cuivre s'est transformé en sous-phosphate très basique et en un autre phosphate très acide. Cette réaction est tout à fait analogue à celle qui se produit lorsqu'on traite quelques sels par l'eau bouillante, particulièrement le sulfate et l'azotate de mercure. Jusqu'ici je crois que cette décomposition des sels de

cuivre n'avait pas été indiquée, si ce n'est cependant pour l'acétate de cuivre bi-basique.

Voulant par une nouvelle expérience constater quel était le temps nécessaire pour transformer ainsi le phosphate de cuivre et quelle quantité pouvait passer à l'état de phosphate acide, j'ai opéré, comme je l'ai dit plus haut, sur 20 gram. de phosphate du commerce, et je me suis assuré qu'il ne fallait pas moins de six heures de traitement par l'eau bouillante pour obtenir une poudre verte cristalline et un liquide ne donnant plus rien aux réactifs. D'un autre côté, ces 20 gram. employés m'ont donné 11 gram., 6 de phosphate basique, par conséquent 9 gram., 4 de phosphate acide.

Soumettant à l'ébullition dans un ballon de verre, j'ai remarqué que plus le sel approchait de son état de pureté, moins les soubresauts devenaient violents, et qu'à la fin ils cessaient entièrement, l'ébullition se faisant avec facilité.

Ce fait peut s'expliquer en observant que dans le principe j'opérais sur une matière en poudre fine qui se tassait au fond du ballon et livrait difficilement passage à la vapeur, tandis qu'obtenant pour produit un sel formé de particules cristallines et dont la cristallisation s'était opérée au sein même du liquide, ces particules, à mesure qu'elles se produisaient, donnaient un plus libre passage à la vapeur, par conséquent l'ébullition devait se faire plus facilement.

La liqueur provenant des divers traitements du phosphate par l'eau a laissé déposer par l'ébullition une poudre bleue complétement insoluble dans l'eau. Cette poudre doit encore être un autre phosphate de cuivre contenant une quantité de base différente de celle du phosphate vert. La liqueur est toujours restée fortement acide.

C'est sur ce sous-phosphate de cuivre vert et soumis fort longtemps à l'action de l'eau bouillante que j'ai expérimenté.

J'en ai mis 0 gram., 6 (12 grains) dans un morceau de bœuf que j'ai fait avaler à un chien. Un quart d'heure après des vomissements assez violents sont survenus, et se sont répétés à plusieurs reprises. La première fois ils se composaient de la matière alimentaire qui avait

été donnée et dans laquelle on apercevait quelques vers ; les autres fois la matière rendue avait une couleur analogue à celle de la bile.

Ces matières de vomissement ont été recueillies, étendues d'eau distillée, mises à bouillir pendant quelques minutes, filtrées et le liquide essayé par les réactifs.

Le cyanure jaune de potassium et de fer y a déterminé une couleur rougeâtre assez intense, la potasse et l'ammoniaque une coloration violette, le sulfhydrate d'ammoniaque une couleur brun jaunâtre; enfin une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée s'est recouverte au bout de quelque temps d'une couche de cuivre.

Dans le liquide des matières de vomissement filtrées à froid les réactifs avaient donné les mêmes résultats, mais avec moins d'intensité.

Pour être certain que la matière alimentaire n'avait nullement influé sur la solubilité de ce phosphate basique, non plus que l'action de l'ébullition, et que seuls les sucs gastriques avaient été assez puissants pour réagir sur son excès de base, j'ai mêlé ensemble du bœuf coupé par petits morceaux, du phosphate de cuivre et de l'eau; après quelques instants de contact j'ai filtré une partie de ce mélange, et j'ai essayé la liqueur par les réactifs : ils ne m'ont rien indiqué ; ils se sont comportés de la même manière dans le liquide de l'autre partie du mélange mis à bouillir et filtré.

C'est donc un fait bien établi que le sucs gastriques sont assez puissants pour déterminer la solubilité du phosphate de cuivre basique quand ils se trouvent en contact avec lui. Sans doute il n'est pas probable que le pharmacien soit jamais appelé à constater un empoisonnement par ce sel, et les documents apportés par ces expériences peuvent paraître en ce sens de très peu d'importance; mais comme mon but était de constater l'influence des liquides contenus dans l'estomae sur les sels de cuivre insolubles, je ne devais pas le passer sous silence.

Quant au phosphate du commerce, ce sel doit-il être regardé comme poison ? Evidemment. Je l'ai administré plusieurs fois, et toujours il a provoqué des vomissements.

SELS SOLUBLES DE CUIVRE.

Les composés de cuivre solubles peuvent-ils devenir insolubles quand ils sont introduits dans l'économie animale?

Cette question n'est pas moins importante que la précédente, car s'il était vrai que les liquides ou les matières contenues dans l'estomac ou enfin l'estomac lui-même fussent capables d'exercer assez d'influence sur les sels de cuivre solubles pour les faire passer à l'état insoluble; si quelquefois la dose de poison administré avait été peu considérable, le délit pourrait être très difficile à constater; le lavage des matières contenues dans l'estomac, celui de l'estomac lui-même deviendraient des moyens insuffisants d'expérimentation, et il faudrait recourir à d'autres procédés.

Acétate de Cuivre neutre.

L'acétate de cuivre neutre, cristaux de Vénus, verdet cristallisé, est solide, ordinairement recouvert d'une efflorescence bleuâtre ou verdâtre, d'une saveur styptique. Il est entièrement soluble dans l'eau; traité par l'acide sulfurique, il dégage des vapeurs d'acide acétique; soumis à l'action de la chaleur dans un tube fermé à l'une de ses extrémités, il donne du cuivre métallique par la décomposition de l'acide acétique et des produits gazeux; il présente d'ailleurs avec les réactifs tous les caractères des sels de cuivre.

Après avoir dissous dans la plus petite quantité d'eau possible 1 $^{gram.}$, 3 (24 grains) d'acétate de cuivre neutre, j'ai fait avaler de force cette dissolution à un chien de taille ordinaire, auquel j'avais eu soin de donner à l'avance une certaine quantité d'aliments; puis je lui ai lié fortement la gueule pour empêcher les vomissements. Dans les expériences de ce genre je préfère ce moyen à la ligature de l'œsophage, opération toujours sanglante, et qui, demandant un certain temps, peut quelquefois permettre de rejeter par le vomissement les matières ingérées dans l'estomac, lorsque surtout le poison a une saveur aussi désagréable que celui sur lequel j'expérimentais.

L'animal mort a été ouvert au bout de vingt-quatre heures pour enlever l'estomac et les intestins. L'estomac m'a paru phlogosé dans toute son étendue ; après l'avoir lié à ses deux extrémités, j'ai retiré les matières qui y étaient contenues, et je l'ai étendu pour l'examiner. J'ai remarqué que sa paroi intérieure était recouverte d'une matière pulvérulente qui s'enlevait facilement avec le couteau ; c'était, je pense, la membrane muqueuse de l'estomac qui avait été désorganisée par suite de l'inflammation occasionnée par le poison. Je n'y ai point remarqué d'ulcérations.

L'estomac, coupé par petites lanières, a été mis à bouillir avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que les réactifs aient cessé d'indiquer du cuivre en dissolution. Alors la partie solide a été partagée en deux parties, l'une pour être traitée par l'acide azotique, l'autre pour être incinérée et essayée comme nous le dirons plus bas.

Les matières contenues dans l'estomac ont été également soumises plusieurs fois à l'action de l'eau bouillante ; mais ici s'est présenté à l'observation un fait important. Les réactifs n'indiquaient plus la moindre trace de cuivre dans la liqueur, et cependant on voyait à sa surface surnager de petits globules de matière grasse colorés en vert. J'ai enlevé ces globules par décantation pour les soumettre à un examen particulier.

J'ai incinéré dans un creuset les matières solides trouvées dans l'estomac. Le produit de l'incinération traité à chaud par l'acide azotique étendu, puis filtré, a donné une dissolution de couleur légèrement bleuâtre ; cette dissolution a été évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide ; le produit de l'évaporation repris par l'eau ne s'est pas dissous en totalité ; il est resté un dépôt bleuâtre, probablement de phosphate de chaux mêlé de phosphate de cuivre, tous deux dissous d'abord par l'acide azotique, puis précipités par l'évaporation.

Quoi qu'il en soit, le liquide essayé par les réactifs a donné avec le cyanure jaune de potassium et de fer une couleur rougeâtre très intense, et au bout de quelques instants un dépôt assez abondant ; avec

l'ammoniaque une coloration bleu céleste, avec le sulfhydrate d'ammoniaque une coloration brune.

Une lame de fer plongée dans la liqueur acidulée a présenté la couleur du cuivre.

La partie de l'estomac incinérée a été traitée de la même manière; les réactifs ont donné les mêmes résultats, mais moins prononcés.

L'autre partie a été dissoute par l'acide nitrique à chaud; la liqueur filtrée a été évaporée à siccité pour chasser l'acide en excès. Le produit de l'évaporation repris par l'eau m'a donné une dissolution colorée dans laquelle je n'ai pu découvrir la plus petite trace de cuivre, même par la lame de fer.

Quant aux globules soumis à l'incinération et aux traitements subséquents, ils ont donné un liquide dans lequel le cyanure jaune de potassium et de fer, la potasse, l'ammoniaque et la lame de fer ont démontré la présence d'un peu de cuivre en dissolution.

Ce qui prouve que dans ces globules le sel de cuivre se trouvait à un état tel qu'il ne pouvait être découvert par les moyens ordinaires, qu'il y était à l'état de combinaison intime.

Sulfate de Cuivre.

Cette première expérience faite, il était nécessaire de la répéter sur un sel de cuivre composé de deux éléments dont l'affinité fût plus grande, c'est à dire de décomposition moins facile, le sulfate par exemple.

Le sulfate de cuivre est un sel solide, inodore, cristallisé, de couleur bleue quand il est hydraté, blanc quand il est anhydre; sa saveur est styptique. Il est très soluble dans l'eau, et sa dissolution se comporte avec les réactifs comme celle des autres dissolutions de cuivre; mais elle s'en distingue en ce qu'elle donne avec l'azotate de baryte un précipité blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique, et avec l'eau de baryte un précipité blanc bleuâtre, dont la partie bleue est soluble dans le même acide.

J'ai fait avaler à un chien de forte taille 8 grammes (2 gros) de sul-

fate de cuivre dissous dans une petite quantité d'eau, et je lui ai lié fortement la gueule. Quelques instants après il a fait de violents efforts pour vomir : il rendait par les narines une assez grande quantité de mucosités verdâtres ; ses excréments étaient de même couleur. Au bout de trois quarts d'heure il a succombé.

Cinq jours après je l'ai ouvert ; son estomac m'a paru plus enflammé que celui du chien soumis à l'expérience précédente, ce qui du reste ne devait pas surprendre, eu égard la quantité plus grande de poison administré. Je l'ai enlevé avec les intestins, et j'ai abandonné le tout pendant trois semaines. Au bout de ce temps j'ai retiré les matières solides contenues dans l'estomac : ces matières devaient être et étaient en effet fortement colorées ; aussi a-t-il fallu les faire bouillir un grand nombre de fois avec de l'eau distillée pour enlever tout le sulfate qu'elles pouvaient retenir. Je n'ai point remarqué comme dans le cas précédent de globules colorés surnager le liquide.

Quand elles ont été bien lavées l'incinération et les traitements indiqués ont été employés, et m'ont donné une dissolution dans laquelle le cyanure jaune de potassium et de fer a déterminé une coloration rougeâtre, mais faible ; l'ammoniaque une très légère couleur bleue, le sulfhydrate d'ammoniaque une coloration brune aussi très faible ; la lame de fer s'est pourtant recouverte d'une couche de cuivre bien visible.

Une partie de l'estomac bien lavé, traité par l'acide azotique, ne m'a pas donné de résultat satisfaisant.

L'autre partie incinérée, traitée par l'acide azotique, la dissolution évaporée reprise par l'eau a donné un liquide avec lequel les réactifs ont donné des colorations, mais excessivement faibles ; pourtant il y avait du cuivre, car la lame de fer en a présenté.

De ces expériences il résulte donc que les sels solubles de cuivre peuvent en partie devenir insolubles lorsqu'ils sont introduits dans les voies digestives, et la cause de ce phénomène doit sans aucun

doute être attribuée aux liquides, qui dans cette circonstance agissent comme l'albumine sur les sels de cuivre.

L'incinération doit donc toujours être employée pour rechercher les composés cuivreux dans les cas de chimie légale, et les résultats que nous avons obtenus prouvent combien ce procédé est préférable au traitement direct par l'acide azotique. Toutefois il demeure évident que le sulfate de cuivre passe plus difficilement à l'état insoluble que l'acétate de cuivre; et en effet, bien qu'il eût été administré en plus grande quantité, bien qu'il fût resté plus longtemps en contact avec les matières contenues dans l'estomac, on a vu qu'il a donné avec les réactifs des résultats beaucoup moins prononcés que ceux presentés par l'acétate de cuivre.

Ces faits une fois constatés, j'ai cru devoir borner là mes expériences sur le passage à l'état soluble dans l'économie animale des composés cuivreux, généralement regardés comme insolubles, et sur le passage à l'état insoluble de ces mêmes composés solubles, et pouvoir en conclure que tous les sels de cuivre possédaient la même propriété, puisque j'ai opéré tout à la fois et sur un de ceux qui sont le plus facilement décomposables et sur un de ceux dont les éléments sont les plus difficiles à dissocier; désirant rendre ce travail aussi complet que possible, j'ai cru aussi devoir examiner quels sont les inconvénients attachés à l'emploi des vases de cuivre dans l'économie domestique, et quels sont enfin les procédés à employer pour parvenir à reconnaître la présence des composés cuivreux dans les cas d'empoisonnement.

USAGES ÉCONOMIQUES DU CUIVRE.

Depuis longtemps on emploie le cuivre dans les usages culinaires, et malgré les dangers auxquels il expose tous les jours on n'a pu réussir à faire généralement adopter un métal d'un emploi plus avantageux sous le rapport hygiénique, tellement son usage est répandu et telle est l'habitude que l'on a de s'en servir.

Les annales de la médecine fournissent en effet une multitude d'ob-

servations, sinon d'empoisonnements, du moins d'accidents fort graves arrivés pour avoir usé d'aliments, tantôt ayant refroidi, tantôt seulement ayant été préparés dans des vases de cuivre alors que ces aliments contenaient des matières grasses ou des acides.

Nous avons établi précédemment que le cuivre tant qu'il était à l'état métallique ne pouvait avoir une action délétère sur nos organes. Avec quelques précautions on pourrait donc se mettre à l'abri de tout danger ; il suffirait pour cela de nettoyer fréquemment les vases faits de ce métal pour enlever la couche d'oxyde formée par l'air humide, et de n'y laisser séjourner aucun corps gras, huileux, acide ou alcalin ; mais on a préféré avoir recours à l'étamage.

Le plus ordinairement les vases de cuivre sont étamés, c'est à dire recouverts d'une couche d'étain contenant tantôt une certaine quantité de plomb, tantôt une certaine quantité de fer. Ces vases lorsque l'étamage est bien fait n'offrent plus alors les inconvénients qui peuvent résulter de l'emploi du cuivre seul. Sans doute lorsqu'ils se trouvent dans les conditions que nous avons indiquées il y a toujours oxydation et formation d'un sel; mais comme l'étain est plus facilement oxydé que le cuivre il est attaqué de préférence; or, comme l'oxyde et les sels d'étain sont beaucoup moins vénéneux que les mêmes composés de cuivre, il n'y aurait donc aucun danger à se servir des vases faits de ce métal si l'étamage était indestructible; mais il n'en est pas ainsi, car, sans parler du frottement et du récurage qui chaque jour diminuent l'épaisseur de la lame d'étain, les matières alimentaires réagissent aussi sur lui : il arrive donc une époque où une certaine quantité de cuivre peut être mis à nu, et alors on se trouve exposé à tous les dangers qu'offre le cuivre, qui peut alors s'oxyder.

Il est quelques substances alimentaires préparées dans des vases de cuivre dont la coloration paraît être due évidemment à une certaine quantité de ce métal en dissolution, tels sont l'oseille et les épinards. L'expérience de tous les jours nous démontre qu'ils sont très verts quand ils ont été préparés dans des vases de cuivre non étamés, et jaunes quand ils l'ont été dans des vases d'une autre nature. On

a indiqué pour reconnaître la présence du cuivre dans ces circonstances l'emploi d'une lame de fer parfaitement décapée au moyen de la cendre ou du sable. Sur cette lame il se dépose une couche de cuivre métallique.

Il est un fait assez curieux, c'est que ces matières ainsi chargées de cuivre, et qui dans quelques circonstances produisent des accidents, des indispositions assez graves, peuvent dans d'autres cas être sans action sur l'économie animale.

M. Planche a eu l'occasion d'observer ce cas particulier sur de l'oseille; il a vu de plus que dans cette oseille, qui avait une couleur verte magnifique, et qui contenait une quantité de cuivre assez notable pour en déposer sur une lame de fer, le cyanure jaune de potassium et de fer, ordinairement si sensible, ne donnait aucune réaction; ce qui prouve que lorsque le cuivre est ainsi masqué dans ses réactions par certaines substances végétales, les réactifs ordinaires ne sont plus suffisants : il faut toujours avoir recours à la lame de fer, à l'incinération et au traitement par l'acide azotique.

Qui ne sait pas aussi que la couleur verte des cornichons est due à de l'acétate de cuivre, et que cet acétate se produit en faisant bouillir le vinaigre dans lequel on doit les laisser macérer dans un vase de cuivre; du reste le procédé pour le reconnaître est toujours le même. Il suffit de placer dans un cornichon une aiguille bien décapée : on la verra se recouvrir au bout de quelques instants d'une légère couche de cuivre.

En pharmacie on est dans l'usage de se servir de vases de cuivre pour la préparation de quelques médicaments : cet emploi peut avoir des inconvénients. Rien ne dit, par exemple, que l'on ne pourrait pas trouver du cuivre dans certains extraits préparés par évaporation lente dans des bassines faites de ce métal, puisque ces extraits peuvent contenir des acides ou des sels. Le suc de réglisse, on le sait, renferme presque toujours du cuivre, et ce métal s'y trouve parce-qu'on s'est servi d'une spatule en fer qui a détaché des particules cuivreuses pour empêcher l'extrait de prendre au fond de la bassine.

On a vu dans quelques circonstances l'eau de fleur d'oranger déterminer des accidents : ces accidents étaient dus à l'acétate de cuivre qu'elle tenait en dissolution. En effet dans le midi de la France on se sert d'estagnons en cuivre pour la conservation des eaux de fleurs d'oranger ; or comme au bout de quelque temps il se développe dans ces vases de l'acide acétique, cet acide réagit sur le cuivre et en dissout une certaine quantité. Les réactifs ordinaires des sels de cuivre peuvent servir à constater la présence de cet acétate.

Le cuivre existe dans un grand nombre de substances organisées; c'est ce qui résulte des expériences de Meissner, Vauquelin et Sarzeau. Ce dernier dit l'avoir trouvé dans le blé, le son, le riz, le sarrasin, le seigle, l'orge et l'avoine; mais il peut arriver quelquefois qu'il s'y rencontre accidentellement. Ainsi M. Thieullen l'a trouvé dans du pain qu'il avait été chargé d'analyser par les autorités de La Rochelle, et il a vu que dans cette circonstance sa présence était due à ce que différentes pièces de cuivre qui composaient un moulin avaient perdu par le frottement une certaine quantité de métal, qui une fois dans la farine était passé par la fermentation à l'état salin.

En 1829 et 1830 on a aussi constaté la présence du cuivre dans le pain en France et surtout en Belgique. Les expériences à ce sujet, dues à MM. Barruel, Chevallier, Gauthier de Claubry et Kuhlmann, nous ont appris qu'il s'y trouvait parceque les boulangers avaient mêlé à leur farine une certaine quantité de sulfate de cuivre dans le but de communiquer au pain plus de blancheur.

Pour analyser du pain ainsi falsifié M. Orfila conseille le procédé suivant : on commence par incinérer la masse dans un creuset, on obtient ainsi des cendres bleuâtres dont la coloration est due à du phosphate de cuivre. En effet, les matières organiques contenant toujours des phosphates, par double décomposition il doit se former du phosphate de cuivre. Ce phosphate, réduit par le charbon à l'état de phosphure, passe de nouveau à l'état de phosphate par son exposition à l'air; il suffit alors de traiter cette cendre

par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et d'essayer le liquide filtré par les réactifs.

Depuis longtemps les vases et les tonneaux de cuivre sont interdits aux marchands de vins et liquoristes pour la conservation des vins, eaux-de-vie et liqueurs : on conçoit en effet que leur emploi pourrait offrir des inconvénients très graves. C'est déjà trop de permettre l'usage des robinets de cuivre.

Du reste l'autorité exerce à cet égard une surveillance active; mais qu'il me soit permis de faire observer que cette surveillance devrait non seulement se porter sur les vases qui renferment les liquides, mais sur les liquides eux-mêmes.

L'expérience en effet m'a démontré d'une manière positive que quelques liquoristes avaient recours aux préparations cuivreuses pour donner une couleur plus verte à certains fruits, les prunes à l'eau-de-vie par exemple.

Frappé de l'intensité de cette coloration, j'ai expérimenté sur ces fruits pris en différents endroits, et il m'a suffi d'enfoncer une aiguille bien décapée partie dans le fruit, partie dans le liquide, pour voir cette aiguille se recouvrir au bout de deux à trois heures d'une couche de cuivre bien visible. J'avais supposé, et j'ai su depuis que le sel employé était du sulfate de cuivre.

Le cuivre en se combinant aux divers métaux forme plusieurs alliages. Parmi ces alliages quelques-uns sont employés dans l'art culinaire : ainsi le maillechort composé de cuivre, de zinc et de nickel.

M. le docteur Tessereau a rapporté l'observation d'un accident assez grave arrivé à une dame qui s'était servie d'une cuillère en maillechort abandonnée dans une circonstance où elle s'était oxydée, et en a conclu le rejet de ce métal des usages domestiques. M. Chevallier a émis une opinion contraire; il pense que le métal qui avait causé l'empoisonnement n'était pas de véritable maillechort, mais un alliage vendu comme tel, ainsi qu'il arrive très souvent. M. D'Arcet préfère même le maillechort à l'argenterie à bas titre.

PROCÉDÉS A EMPLOYER POUR CONSTATER UN EMPOISONNEMENT PAR UN COMPOSÉ CUIVREUX.

Avant de faire connaître les procédés à employer pour découvrir le cuivre dans des cas de chimie légale il est nécessaire de donner les caractères essentiels de quelques sels cuivreux que nous n'avons pas soumis aux expériences précédentes sur les sels solubles. Ces composés sont l'azotate de cuivre, le sulfate de cuivre ammoniacal et le sous-acétate de cuivre ou vert-de-gris.

Azotate de Cuivre.

L'azotate de cuivre se présente sous forme de cristaux prismatiques, fins, semblables à des aiguilles et d'une belle couleur bleue. Il a une saveur âcre, caustique. Mis sur des charbons ardents, il se dessèche, et détonne avec scintillation. Chauffé dans un creuset, il donne de l'oxygène et des vapeurs rutilantes en laissant pour résidu une poudre noire de deutoxyde de cuivre. Mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il laisse dégager des vapeurs intenses. Il est très soluble dans l'eau; sa dissolution présente les caractères des autres sels cuivreux.

Son action sur l'économie animale est très prompte et très énergique. On a constaté que o gramme 3 (6 grains) pouvaient tuer un chien en moins d'un quart d'heure; ce qui prouve que les sels de cuivre sont d'autant plus vénéneux que les acides avec lesquels le cuivre est combiné sont plus forts et plus solubles.

Sulfate de Cuivre ammoniacal.

Le sulfate de cuivre ammoniacal est liquide, d'un beau bleu céleste; il verdit le sirop de violettes et répand une odeur d'ammoniaque. Sa dissolution se comporte avec les réactifs comme celle des autres dissolutions de cuivre; son caractère distinctif est de donner immédiatement avec l'acide arsénieux un précipité vert d'arsenite de cuivre (vert de Schèele); la potasse et la soude en dégagent l'ammoniaque, et précipitent le deutoxyde de cuivre hydraté.

Sous-acétate de Cuivre.

Le sous-acétate de cuivre (vert-de-gris) est un composé d'acétate neutre et d'hydrate de deutoxyde ; on y trouve aussi du cuivre métallique et des rafles du raisin qui a servi à sa préparation.

Il se présente ordinairement en poudre ou en masse d'un blanc bleuâtre; sa saveur est âcre, styptique, cuivreuse. Traité par l'eau froide l'acétate neutre se dissout, et il reste un dépôt d'hydrate de deutoxyde et de matières étrangères insolubles. La dissolution de couleur verte offre aux réactifs les caractères des sels cuivreux. L'eau bouillante dissout également l'acétate neutre, mais elle fait passer le deutoxyde hydraté à l'état d'oxyde anhydre noir.

Soumis à l'action de la chaleur il se décompose, et donne du cuivre métallique en même temps que des produits volatils. L'acide sulfurique versé sur ce sel dégage des vapeurs d'acide acétique reconnaissable à leur odeur.

Lorsqu'il est appelé pour constater un empoisonnement le pharmacien légiste peut se trouver dans quatre conditions différentes : 1° l'individu est vivant; il y a un excédant de poison ; 2° il y a des matières de vomissement ; 3° l'individu est mort ; 4° il faut procéder à une exhumation juridique.

1° *L'individu est vivant ; il y a un excédant de poison.*

Cet excédant de poison peut être à l'état de pureté. Nous avons donné plus haut les caractères de tous les sels de cuivre, soit à l'état solide, soit à l'état de dissolution ; il sera donc toujours facile de constater la nature de celui que l'on aura à reconnaître.

Mais il peut arriver que cet excédant de poison soit mélangé à certaines matières organiques; alors la couleur ordinaire des dissolutions de cuivre pourra se trouver altérée : il faudra donc avoir recours à d'autres procédés. Il est vrai que toutes les matières organiques ne masquent pas la présence du cuivre; il en est même qui en dénotent de très petites quantités, comme les matières grasses, par exemple, qui prennent une couleur verte.

Dans un mélange de vin blanc ou d'acide tartrique avec un sel de cuivre la potasse ne donne pas de précipité, quel que soit l'excès que l'on en mette; seulement cet excès de réactif a pour effet de déterminer une coloration bleue, encore faut-il pour que cette coloration se produise que le sel de cuivre ne soit pas en trop petite quantité.

Si au lieu de vin blanc on a du vin rouge et un sel de cuivre, la potasse et l'ammoniaque ne déterminent pas non plus de coloration bleue, mais une teinte d'un vert sale; cette teinte n'est due qu'à l'action des alcalis sur la matière colorante du vin.

Avec le cyanure jaune de potassium et de fer il y a toujours un précipité; mais ce précipité n'est pas le même que celui produit dans les dissolutions cuivreuses à l'état de pureté.

L'hydrogène sulfuré détermine également un précipité de sulfure de cuivre, et c'est ce réactif qui, comme nous le verrons tout à l'heure, doit dans ces circonstances être employé de préférence.

On peut encore se servir avec succès de la lame de fer.

D'après cela supposons que l'on ait à analyser un mélange d'un sel de cuivre et d'une matière organique végétale ou animale; on essaiera successivement tous les réactifs; s'ils ne donnent pas un résultat satisfaisant, on aura recours au procédé indiqué par M. Orfila. On fera passer dans la liqueur de l'acide sulfhydrique en excès; on obtiendra ainsi un précipité noir de sulfure de cuivre insoluble, si le mélange contenait véritablement un sel de cuivre. Ce sulfure sera lavé, desséché, puis chauffé avec deux fois son poids d'acide azotique. Cet acide en se décomposant fournira de l'oxygène au soufre et au cuivre, et fera passer ainsi le sulfure à l'état de sulfate; la liqueur sera évaporée à siccité pour chasser l'excès d'acide, et le produit de l'évaporation repris par l'eau distillée donnera une dissolution de sulfate de cuivre de couleur bleue que l'on pourra essayer par les réactifs.

M. Christisson a conseillé de calciner le sulfure de cuivre avant de le traiter par l'acide azotique pour le priver de la matière animale

qui l'accompagne. M. Orfila ne juge pas cette précaution nécessaire.

Si les matières à expérimenter étaient épaisses, à l'état de bouillie, les réactifs alors ne pourraient plus être employés; mais en y plongeant une lame de fer bien décapée on obtiendra une couche de cuivre métallique. Toutefois, dans cette circonstance, pour que le fer poli démontre la présence du cuivre il faut qu'il y en ait une certaine quantité.

On pourrait encore employer un autre procédé : mélanger la matière organique avec moitié son poids de carbonate de soude, faire rougir dans un creuset et triturer dans un mortier d'agate ; dans le charbon traité par la levigation on aperçoit particulièrement à l'aide de la loupe des parcelles de cuivre.

Enfin on pourrait traiter par l'eau aiguisée d'acide azotique, puis par les réactifs; ou bien, et ce procédé est préférable, incinérer dans un creuset, traiter le produit par l'acide azotique, filtrer, évaporer pour chasser l'excès d'acide, reprendre par l'eau, filtrer de nouveau et essayer la dissolution par les réactifs.

C'est ce procédé qu'il faudrait employer si on avait à reconnaître un mélange d'un sel de cuivre et d'une matière organique, dans le cas où cette matière aurait complétement décomposé le sel de cuivre de manière à l'empêcher de se manifester à l'aide des réactifs.

Si enfin le sel de cuivre faisait partie d'un onguent, d'une pommade, on commencerait par faire bouillir avec de l'eau distillée, on essaierait ensuite le liquide par les réactifs. Dans le cas de décomposition il faudrait faire intervenir l'action de l'acide azotique ou bien recourir à l'incinération.

Pourrait-on reconnaître si un sel de cuivre a été ajouté à du bouillon pendant qu'il était encore dans une marmite de fonte, ou si au contraire le mélange a été fait quand le bouillon a été retiré? Telle est la question qui a été soumise à MM. Barruel et Chevallier dans un cas de chimie légale, et qu'ils ont résolue affirmativement. Pour cela ils ont fait l'expérience suivante : Dans du bouillon gras con-

tenu dans un vase de fonte ils ont mis trente grammes de sulfate de cuivre; au bout d'un certain temps ils ont décanté, et ils ont vu que le fond de la marmite était tapissé d'une couche de cuivre rouge. Le bouillon, au lieu de contenir du sulfate de cuivre, ne contenait que du sulfate de fer.

2° *Il n'existe pas d'excédant de poison, mais des matières de vomissement.*

Ces matières de vomissement peuvent être de couleur bleuâtre ou verdâtre; mais il ne faudrait jamais conclure de là qu'il y a eu empoisonnement. N'a-t-on pas vu en effet dans certaines maladies que les malades rendent des matières vertes ou bleues? La coloration ne peut donc fournir que des indices sur la nature du poison.

Quoi qu'il en soit, si ces matières de vomissement sont transparentes, on les soumettra après les avoir filtrées à l'action des réactifs. Si elles sont liquides et solides à la fois, on les séparera au moyen d'un linge fin ; la partie liquide sera essayée par les réactifs ou même soumise à l'action de l'hydrogène sulfuré, comme nous l'avons vu. Dans les matières solides on placera une lame de fer décapée. Si ces diverses expériences ne conduisent à aucun résultat, c'est qu'alors le sel de cuivre aura subi une décomposition complète sous l'influence des matières avec lesquelles il se trouvait en contact ; il faudra donc incinérer toute la matière solide, et la traiter par l'acide azotique comme nous l'avons dit plus haut.

3° *L'individu est mort.*

On agira sur les matières contenues dans l'estomac comme sur les matières de vomissement.

L'estomac lui-même pourra être soumis à l'expérimentation. A cet effet après l'avoir coupé par petites lanières on le fera bouillir pendant quelque temps avec de l'eau distillée, puis le liquide filtré sera essayé par les réactifs. En supposant que ce traitement ne conduise à aucun résultat, il faudra incinérer et employer l'acide azotique.

Dans les procédés divers que nous venons de passer en revue nous

ne nous sommes occupés que des moyens de constater la présence du cuivre, et nullement de déterminer la nature de l'acide auquel il se trouvait uni; et en effet peu importe que l'on soit dans le doute à l'égard de l'acide: dès lors que l'on trouve du cuivre dans une substance qui pouvait donner ou qui a donné la mort, on est en droit de conclure que ce métal s'y trouvait dans les conditions nécessaires. C'est uniquement la base qui constitue le corps du délit et non la forme qu'elle revêtait. Il serait cependant utile, si cela était possible, de constater la nature de l'acide.

4° *Il faut procéder à une exhumation juridique.*

Le pharmacien pouvant se trouver appelé à procéder à une exhumation juridique, il était donc nécessaire de savoir si chez un individu empoisonné et enterré depuis longtemps il était possible de constater la présence d'un composé cuivreux.

On doit à M. Orfila un grand nombre d'expériences à ce sujet, elles répondent toutes d'une manière affirmative; non pas que dans la plus grande partie des cas le contact prolongé du composé cuivreux avec la matière organique ne puisse l'empêcher de se manifester clairement aux réactifs, mais à l'aide des procédés connus, c'est à dire l'incinération et le traitement par l'acide azotique, on pourra toujours déterminer sa présence.

A cette question s'en rattache une de grande importance. Doit-on toujours parcequ'on est parvenu à constater la présence du cuivre dans le produit de l'incinération de quelques organes en conclure qu'il y a eu empoisonnement? Il est difficile de se prononcer à ce sujet. En effet il résulte des expériences de MM. Devergie et Hervy que le cuivre se trouve dans nos organes en quantité assez notable pour être constaté par les moyens chimiques, et en proportion variable suivant les individus. MM. Devergie et Hervy ont déterminé la présence de métal ainsi que celle du plomb chez des hommes, chez des femmes de divers âges morts subitement, et même chez des hommes malades, chez un enfant de vingt mois, de vingt jours, et même chez

un enfant nouveau-né, non pas seulement dans un seul organe, mais dans le tissu de plusieurs organes.

La présence du cuivre dans l'économie animale a déjà donné lieu à quelques erreurs dans des cas de chimie légale, et on cite plusieurs circonstances où l'on a attribué à des empoisonnements par les sels de cuivre la mort d'individus ayant succombé à des affections d'une autre nature (1).

La proportion du cuivre trouvé doit donc être déterminée, afin qu'on puisse établir si la présence du métal doit être rapportée à un empoisonnement ou bien aux traces de cuivre qui peuvent exister dans l'économie animale.

ACTION DES SELS DE CUIVRE SUR L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Les sels de cuivre agissent en déterminant l'inflammation des parties avec lesquels ils se trouvent en contact et l'excitation du système nerveux. Leur action est d'autant plus prompte et plus énergique qu'ils sont, comme nous l'avons déjà observé, en plus grande quantité et plus solubles.

Drouard dit que dans les empoisonnements par les sels de cuivre il a toujours trouvé des traces d'inflammation, des ecchymoses, des taches gangréneuses, mais jamais d'érosions des organes. Sur ce point il n'est pas d'accord avec Portal, et il attribue à la gangrène qui a succédé à l'inflammation la présence des ulcérations que ce dernier prétend avoir observées dans divers cas.

Le vert-de-gris appliqué sur le tissu cellulaire n'est pas absorbé; il détermine une légère irritation. Le sulfate de cuivre au contraire est absorbé, et réagit sur l'estomac et les intestins.

Tous deux sont vénéneux quand ils sont injectés dans les veines.

SYMPTOMES DE L'EMPOISONNEMENT PAR LES SELS DE CUIVRE.

Les symptômes de l'empoisonnement par les sels de cuivre varient

(1) Il est bon d'observer que quelques chimistes, M. Chevallier, par exemple, pensent qu'il n'existe pas toujours du cuivre dans les produits de l'incinération des matières animales.

par la rapidité avec laquelle ils se développent comme par leur intensité, suivant la dose de poison ingérée.

Ordinairement ils se manifestent par des vomissements violents et et réitérés de couleur verdâtre, et quelquefois sanguinolents; ces vomissements sont ordinairement accompagnés de mouvements convulsifs et d'évacuations alvines (1). La soif est ardente, la respiration difficile, le pouls très fréquent et irrégulier, l'abdomen est douloureux à la pression, la face devient triste et abattue, les traits se décomposent, les forces diminuent et le malade expire au milieu de souffrances horribles.

Quelquefois la mort n'est pas aussi prompte; elle n'arrive que quelques jours après l'ingestion du poison.

Dans tous les cas à l'autopsie on remarque une vive inflammation du tube digestif.

ANTIDOTES DES POISONS CUIVREUX.

Une foule de substances ont été successivement proposées comme

---

(1) Un travail des plus intéressants sur l'emploi du sulfate de cuivre comme vomitif vient d'être publié par M. Toulmouche, professeur à l'école secondaire de Rennes. Ce savant praticien a fait un grand nombre d'expériences, desquelles il résulte :

1° Qu'à 40 centigrammes le sulfate de cuivre produit constamment l'effet vomitif (11 fois sur 12); mais que le nombre des vomissements est peu considérable, puisqu'il n'est que d'un à trois.

2° Qu'à 20 il est un vomitif sûr et dont l'action est constante, puisqu'il n'a manqué son effet que 4 fois sur 37.

3° Qu'à la dose de 30 et de 40 centigrammes, il est encore plus sûr que le tartre stibié, puisqu'il n'a pas failli une seule fois, soit chez l'homme, soit chez la femme.

4° Qu'il n'est pas plus dangereux à administrer à ces doses que le sel antimonial, et que par conséquent il y a beaucoup d'exagération chez la plupart, et même tous les auteurs de Traités de matière médicale.

5° Qu'enfin, on ne pourrait compter sur son action purgative d'une manière aussi certaine, ni la produire isolément, c'est à dire sans être précédée de l'action vomitive, que dans un peu moins du tiers des cas, et que ce sel provoque des coliques en général très légères, ou seulement parfois plus intenses, en sorte qu'ils n'irritent la muqueuse intestinale que d'une manière assez faible.

antidotes des sels de cuivre, ainsi le lait, les sulfures alcalins, les huiles.

L'expérience a prouvé que l'emploi du lait ne pouvait avoir de résultat avantageux. Quant aux sulfures qui ont été vantés par Navier, on doit se garder de les administrer, car bien qu'ils soient susceptibles de décomposer les sels de cuivre, comme ils sont très irritants par eux-mêmes, ils ajouteraient encore aux dangers que l'on voudrait combattre. Les eaux hydrosulfurées pour boisson ne sont pas dans le même cas, elles peuvent être administrées avec succès. Les huiles ne peuvent réussir comme contre-poison; on ne peut tout au plus les administrer que comme adoucissants et laxatifs.

Plus récemment on a proposé le cyanure de potassium et de fer; mais son emploi peut avoir des inconvénients. Ne pourrait-il pas arriver en effet que par quelque circonstance imprévue l'acide cyanhydrique fût mis en liberté?

Aujourd'hui on possède deux véritables antidotes des sels de cuivre, le sucre et l'albumine. On sait en effet que l'albumine a la propriété de former avec les dissolutions de cuivre un composé insoluble; le sucre de son côté les décompose également et précipite du protoxyde de cuivre.

Cependant ce dernier antidote vanté pendant quelque temps avait été presque abandonné, par suite de l'observation de M. Vogel, qui avait annoncé que le sucre ne décomposait les sels de cuivre qu'à la température de l'ébullition; mais il résulte des expériences de M. Postel que l'emploi du sucre est tout aussi avantageux que celui de l'eau albumineuse, et que même on pourrait le considérer comme l'antidote par excellence; en effet M. Postel a reconnu qu'il opérait même à froid, mais lentement, il est vrai, la décomposition des sels de cuivre; cette décomposition doit évidemment être facilitée par la température des liquides de l'estomac : de plus dans des essais faits sur des chiens, ayant administré comparativement le sucre et l'eau albumineuse, il en a sauvé un tiers avec le dernier antidote et deux tiers avec le premier. Ne pourrait-on pas, ainsi que le conseille M. Caventou, combiner les deux moyens, c'est à dire administrer de l'eau al-

bumineuse sucrée. J'ai essayé ce procédé sur plusieurs chiens que j'avais empoisonnés, et je les ai tous sauvés, malgré la forte dose de poison qui leur avait été donnée.

Dans tous les cas, lorsque l'antidote aura été administré, on devra provoquer le vomissement soit par le chatouillement avec une barbe de plume, soit par une grande quantité d'eau albumineuse, soit enfin par de l'eau légèrement émétisée.

CONCLUSION.

Il résulte de toutes ces expériences,

1° Que les composés de cuivre insolubles peuvent passer en partie à l'état soluble quand ils sont introduits dans l'économie animale ;

2° Que les sels de cuivre solubles peuvent passer en partie à l'état insoluble lorsqu'ils se trouvent dans les mêmes conditions ;

3° Que l'incinération et ensuite le traitement par l'acide azotique sont les moyens d'expérimentation les plus avantageux pour constater la présence du cuivre dans l'économie animale ou dans les matières alimentaires ;

4° Que de tous les réactifs indiqués pour reconnaître un empoisonnement par les sels de cuivre ceux qui doivent être considérés comme donnant les résultats les plus certains sont la lame de fer, le cyanure jaune de potassium et de fer et l'acide sulfhydrique ;

5° Que le phosphate de cuivre bleu est susceptible de se transformer par une ébullition prolongée en phosphate acide et en phosphate très basique, cristallisé en prismes à quatre pans et de couleur verte.

Ici finit la tâche que je m'étais imposée ; je suis loin de me dissimuler toutes ses imperfections; mais j'ai compté sur l'indulgence de mes juges. J'ose espérer qu'ils voudront bien considérer ce travail comme une preuve des efforts que j'ai faits pour profiter de leurs savantes leçons et pour mériter leur encouragement.

Qu'il me soit permis en terminant de témoigner tous mes remerciements à M. le professeur Chevallier pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli, et pour les bons conseils qu'il a bien voulu me donner dans mon premier essor.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP D'IPÉCACUANHA.

SYRUPUS CUM IPECACUANHA.

℞. Extrait alcoolique d'Ipécacuanha (*Extractum Ipécacuanhæ alcoole paratum.*).	16
Eau pure (*Aqua pura*).	125
Sirop simple (*Syrupus simplex*).	2250

Faites dissoudre l'extrait dans l'eau; filtrez; d'autre part portez le sirop à l'ébullition, ajoutez-y la dissolution d'extrait; entretenez l'ébullition jusqu'à ce que le sirop ait repris sa consistance première, et passez.

31 grammes de sirop d'Ipécacuanha contiennent 22 centigrammes d'extrait ou la substance de 87 centigrammes de racine.

ÉLECTUAIRE DE QUINQUINA.

(*Opiat fébrifuge.*)

OPIATA FEBRIFUGA.

℞. Quinquina gris en poudre (*Pulvis Cinchonæ condaminea*).	144
Hydrochlorate d'ammoniaque (*Chlorhydras ammonicus*).	8
Miel choisi (*Mel electum*).	128
Sirop d'Absinthe (*Syrupus cum Absinthio*) . .	128

Faites un Electuaire. Le quinquina formera un peu plus du tiers de la masse.

CONSERVE DE CASSE.

(*Casse cuite.*)

CONSERVA CUM CASSIA.

℞. Pulpe de Casse (*Pulpa Cassiæ*) 250
Sirop de Violettes (*Syrupus cum floribus Violarum*) 188
Sucre blanc (*Saccharum album*) 48
Huile essentielle de fleurs d'Oranger (*Oleum volatile florum Aurantii*) 0,15

Mélangez le sucre, le sirop de Violettes et la pulpe de Casse, et faites cuire au bain-marie en consistance d'extrait mou; aromatisez sur la fin avec l'essence de fleurs d'Oranger.

EMPLATRE SIMPLE.

EMPLASTRUM SIMPLEX.

℞. Litharge en poudre fine (*Oxidum plumbicum semi vitreum*). 1000
Graisse de Porc (*Adeps Porcinus*) 1000
Huile d'Olives (*Oleum olivarum*). 1000
Eau commune (*Aqua communis*). 2000

Mettez dans une grande bassine de cuivre la Graisse de Porc et l'Huile d'olives, puis l'Oxide; faites liquéfier, et remuez avec une grande spatule de bois pour obtenir un mélange exact; ajoutez alors l'eau, et tenez la matière en ébullition, en l'agitant continuellement avec la spatule jusqu'à ce que l'oxide ait disparu et que la masse ait acquis une couleur blanche et une consistance solide, ce dont vous vous assurerez en jetant une petite quantité de la matière emplastique dans de l'eau froide et en la pétrissant entre les doigts; alors laissez refroidir, et tandis que l'emplâtre sera encore chaud et mou malaxez-le pour en séparer toute la liqueur aqueuse, et roulez-le en cylindres ou magdaléons.

SAVON AMYGDALIN.

(*Savon médicinal.*)

SAPO AMYGDALINUS.

℞ Lessive caustique des savonniers à 36° (*Soda caustica aquâ soluta*). 1000
Huile d'amandes douces (*Oleum amygdalarum dulcium*). 2100

Mettez l'huile dans un vase de faïence ou de verre, ajoutez-y par portion la soude, agitez pour obtenir un mélange exact; placez ensuite le mélange pendant quelques jours à une température de 18 à 20 degrés, et continuez à l'agiter de temps en temps avec une spatule de verre ou d'argent, jusqu'à ce qu'il ait acquis la consistance d'une pâte molle; divisez-le alors dans des moules de faïence dont vous le retirerez lorsqu'il sera entièrement solidifié.

Ce savon ne peut être employé pour l'usage médical que lorsqu'il a perdu, par un ou deux mois d'exposition à l'air, l'excès d'alcali qu'il retient après sa préparation. On reconnaît qu'il est arrivé au point de neutralité convenable à sa saveur, qui est devenue douce de caustique qu'elle était, et à ce que mis en contact avec le protoclorure de mercure, il ne communique plus à ce composé la couleur grise que fait naître le contact du savon récemment préparé.

Le succès de cette préparation dépend surtout de la pureté et de la causticité de la lessive employée.

PERSULFURE D'ÉTAIN.

(*Or mussif.*)

SULFURETUM STANNICUM.

℞ Etain pur (*Stannum*) 120
Mercure (*Hydrargyrum*) 60
Fleurs de soufre (*Sulfur sublimatum*) . . . 70
Sel ammoniac (*Chlorhydras ammoniæ*) . . 60

Faites fondre l'étain dans un creuset de terre à la plus douce chaleur possible; ajouez-y le mercure pour obtenir un amalgame, que vous triturerez ensuite avec le soufre sublimé et le sel ammoniac. Introduisez ce mélange bien homogène dans un matras de verre placé sur un bain de sable. Chauffez graduellement jusqu'à ce qu'il se manifeste des vapeurs blanches et une odeur prononcée

d'hydrogène sulfuré. Maintenez ce dégagement à la plus douce chaleur possible, et continuez ainsi jusqu'à cessation complète de vapeurs.

Laissez refroidir, brisez le matras : la partie supérieure du résidu sera occupée par une couche assez épaisse, composée de petites écailles jaunes et brillantes constituant l'or mussif, formé de (64,63) d'étain et de (35,37) de soufre. A la partie inférieure se trouvera une masse de proto-sulfure d'étain plus ou moins considérable, suivant la chaleu remployée : elle se distinguera à sa couleur de plombagine.

CHLORURE DE BARIUM.

(*Muriate de baryte.*)

CHLORURETUM BARYTICUM.

℞.	Sulfate de baryte (*Sulfas baryticus*).	2000
	Charbon de bois (*Carbo è ligno*).	200
	Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). .	Q. S.

Mélangez exactement le sulfate et le charbon préalablement réduits en poudre ; tassez le mélange dans un creuset de terre de manière à ce qu'il en soit presque complétement rempli ; mettez par-dessus une couche de charbon en poudre, et fixez exactement le couvercle sur le creuset avec de l'argile délayée.

Chauffez fortement dans un fourneau à réverbère ; maintenez le creuset à la température rouge pendant deux heures au moins.

Retirez le creuset du feu ; laissez-le refroidir complétement avant d'enlever le couvercle, et séparez la couche superficielle de charbon. Si l'opération a été bien conduite, la matière aura une couleur d'un gris rougeâtre ; elle sera légèrement agglomérée, surtout contre les parois du creuset. On la versera dans une terrine de grès ; on la délaiera dans trois ou quatre fois son poids d'eau ; on versera sur le mélange, et en agitant continuellement avec une spatule de bois, une suffisante quantité d'acide chlorhydrique pour que la liqueur présente une légère réaction acide.

Cette décomposition donne naissance à une quantité considérable de gaz acide sulfhydrique. Il est convenable de l'enflammer au moment où il se dégage, afin d'éviter les inconvénients auxquels sa présence peut donner lieu.

La liqueur sera filtrée ; le résidu sera lavé à l'eau chaude, l'eau de lavage et la liqueur filtrée seront évaporées à siccité. Le résidu de l'évaporation sera redissous dans une petite quantité d'eau ;

on ajoutera à cette dissolution un léger excès de sulfure de barium pour précipiter le fer qu'elle pourrait contenir ; on filtrera de nouveau, on fera concentrer par évaporation lente et cristalliser.

PROTOCHLORURE DE MERCURE PAR PRÉCIPITATION.

(*Précipité blanc.*)

CHLORURETUM HYDRARGYROSUM.

℞ Mercure (*Hydrargyrum*). 250
Acide nitrique (*Acidum nitricum*). 375

Laissez dissoudre le mercure par simple réaction spontanée et abandonnez la dissolution à elle-même pendant un jour ou deux. Séparez ensuite la liqueur des cristaux; lorsque ceux-ci seront égouttés, broyez-les dans une terrine et versez dessus de l'eau chaude aiguisée d'acide nitrique; agitez avec un tube de verre, décantez la liqueur et reprenez le nitrate restant par une nouvelle quantité d'eau acidulée ; après complète dissolution réunissez toutes les liqueurs dans un vase allongé; précipitez-les en y ajoutant de l'acide chlorhydrique ordinaire en léger excès, afin de précipiter tout le mercure. Laissez déposer, lavez le dépôt à plusieurs reprises et faites les derniers lavages à l'eau chaude. Jetez ensuite le précipité sur une toile, et lorsqu'il aura été assez égoutté, trochisquez-le sur des cartons et faites-le sécher à l'étuve.

La première liqueur, séparée des cristaux, contient un mélange de proto et de deuto-nitrate de mercure; on s'en sert pour la préparation du précipité rouge.

CARBONATE D'AMMONIAQUE.

CARBONAS AMMONIÆ.

℞. Chlorhydrate d'ammoniaque (*Chlorhydras ammoniæ*). 1000
Carbonate de chaux (*Carbonas calcicus*). . . 1000

Mélangez exactement ces deux substances préalablement réduites en poudre et bien desséchées; introduisez le mélange dans une cornue de grès lutée ; remplissez-la presque entièrement, placez-la ensuite dans un bon fourneau à réverbère, et adaptez à son col un récipient en grès ou en plomb muni d'une petite ouverture à l'extrémité opposée à la cornue, et disposé horizontalement de manière à pouvoir être presque entièrement immergé dans l'eau.

Chauffez la cornue et augmentez graduellement la chaleur jus-

qu'à ce qu'il se dégage des vapeurs blanches par l'ouverture du récipient. Bouchez alors légèrement cette ouverture ; faites couler un filet d'eau froide à la surface du récipient, et réglez la chaleur du fourneau sur l'émission des vapeurs ; continuez ainsi jusqu'à ce que les vapeurs, d'opaques et neigeuses qu'elles étaient d'abord, soient devenues transparentes. Elles ne contiennent plus alors que de l'eau qui humecte le sel et échauffe fortement le récipient malgré l'irrigation d'eau froide; il faut alors arrêter le feu en bouchant toutes les issues du fourneau.

L'appareil étant tout à fait refroidi, on le démonte, on égoutte le récipient qui contient un peu de liquide qu'il ne faut pas perdre ; puis on fait une seconde et quelquefois une troisième charge sur le même récipient jusqu'à ce qu'on juge la couche de carbonate d'ammoniaque assez épaisse : alors on égoutte de nouveau, et on enlève le carbonate soit en brisant le récipient s'il est en grès, soit en frappant légèrement la surface externe avec un maillet s'il est en plomb.

Ce sel une fois divisé en gros fragments devra être serré dans une cruche en grès bien bouchée. On trouve ordinairement dans la partie inférieure du récipient quelques portions moins denses, plus humides et moins susceptibles d'être conservées ; on les met en réserve pour servir à la préparation de quelques sels ammoniacaux, et principalement de l'acétate d'ammoniaque.

TARTRATE DE POTASSE ET DE SOUDE.

(*Sel de Seignette.*)

TARTRAS SODICO-POTASSICUS.

℞ Bi-tartrate de potasse (crême de tartre) (*Bitartras potassicus*). 1000
Eau commune (*Aqua fluviatilis*) 5000
Carbonate de soude (*Carbonas sodicus*). . . . . Q. S.

Portez l'eau à l'ébullition dans une bassine d'argent ou de cuivre étamée ; ajoutez-y la crême de tartre pulvérisée ; projetez le carbonate de soude par portions en agitant continuellement avec une spatule jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'effervescence ; ajoutez un léger excès de carbonate. Filtrez, évaporez jusqu'à 40 degrés de l'aréomètre, et laissez cristalliser par refroidissement.

Le sel de seignette doit être incolore, cristallisé en prismes à huit ou dix pans; il n'attire point l'humidité de l'air ; sa solution concentrée donne par l'addition des acides un abondant précipité de crême de tartre.